

연소전 조건에서 탄산칼륨계 흡수제의 이산화탄소 흡수특성

유승한¹, 오명석², 차왕석^{1*}
¹군산대학교 토목환경공학부

Absorption of CO₂ in Aqueous K₂CO₃ Absorbents at Pre-Combustion Condition

Seung-Han You¹, Myoung-Seog Oh² and Wang-Seog Cha^{1*}

¹School of civil and Environmental Engineering, Kunsan National University

요약 기액 흡수평형(VLE)장치를 사용하여 연소전 조건에서 흡수용액인 K₂CO₃의 이산화탄소 흡수능 및 초기흡수 속도를 측정하였다. 흡수실험은 온도 40~80℃, 이산화탄소 압력 0~50기압 범위에서 수행되었으며, 또한 흡수용액 중 K₂CO₃ 농도에 따른 흡수능 변화도 조사하였으며 이때 농도변화는 5~20%이었다. 실험결과, 흡수용액 중 K₂CO₃ 농도가 증가할수록 이산화탄소 흡수능과 초기흡수속도는 증가하였으며, 반응온도에 따른 초기흡수속도는 40℃에서 가장 높았다. K₂CO₃ 흡수용액의 흡수능을 증진시키기 위해 Piperazine과 homopiperazine을 각각 첨가하여 흡수 실험한 결과 Piperazine을 첨가한 경우가 이산화탄소 흡수능을 다소 증진시킴을 알 수 있었다.

Abstract The absorption capacity and initial absorption rate of CO₂ into aqueous K₂CO₃ solutions were measured by using VLE(Vapor-Liquid-Equilibrium) equipment in the pre-combustion condition. Absorption experiments were conducted within the temperature range of 40~80℃ while increasing the CO₂ pressure from 0 to 50bar. The effect of K₂CO₃ concentration was investigated by varying in the range of 5~20%. As a results, the absorption capacity and initial absorption rate were increased with increasing K₂CO₃ concentration in the absorbents. Also, the initial absorption rate was highest at 40℃. Further more, we have studied the effect of adding piperazine and homopiperazine to K₂CO₃ solutions. The results showed that absorption capacity of CO₂ was somewhat increased by adding piperazine.

Key Words : Carbon dioxide, Potassium-Carbonate, Pre-Combustion, Absorption

1. 서론

석탄연소발전과 같이 화석연료를 주로 연소시키는 시스템은 주요 온실가스인 이산화탄소를 대량으로 배출시키며 이러한 대기 중의 이산화탄소의 증가는 궁극적으로 지구의 평균기온을 상승시켜 전지구적인 심각한 환경 위기를 초래할 가능성이 높다. 이러한 대기 중의 이산화탄소 증가문제를 적극적으로 해결할 수 있는 방법 중의 하나가 화석연료 연소 시 발생하는 이산화탄소를 포집한 후 저장하는 기술을 들 수 있다. 이산화탄소 포집기술은 크게 연소전(pre-combustion)포집, 연소후(post-combustion)

포집, 순산소 연소(oxyfuel)의 세가지로 구분할 수 있다. 연소 전 포집 기술은 석탄가스복합발전(IGCC)에 적용가능하며 가스화에 의해 얻어진 고온고압의 합성가스 내 CO를 수성가스전이반응을 거쳐 고농도의 이산화탄소로 전환시킨 후 CO₂/H₂의 합성가스 중 CO₂를 연소용 가스 터빈에 유입하기 전에 포집하는 기술을 말한다. 연소전 기술은 석탄가스화에 연계된 이산화탄소 포집기술에 중점을 두고 있으며, 이산화탄소를 고압에서 포집하고 저압에서 회수하므로 이산화탄소 분리 시 에너지 소비가 낮아 비용을 크게 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 연소 전 포집에서 주로 사용되는 물리흡수공정은 Selexol

본 논문은 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(CE3-101-1-0-1)으로 수행되었음

*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 10년 12월 22일

수정일 11년 01월 28일

게재확정일 11년 02월 10일

(dimethylether of polyethylene glycol), Rectisol(methanol) 등이 있다. 화학흡수공정은 연소전 및 후의 포집공정에서 통상적으로 사용되며 흡수제는 MEA가 주로 사용되고 있다. MEA 경우 저렴한 가격, 낮은 분자량, 낮은 반응성, 안정한 carbamate 생성을 갖는 장점이 있으나 고농도로 적용할 경우 높은 부식성을 나타내는 단점이 있다. 부식성을 보완하기 위해 부식 방지제를 첨가해야하는 문제점이 있다. 이러한 문제점이 있는 MEA를 대체할 수 있는 흡수제로서 알칼리염계 흡수제들이 연구되고 있다[1-4]. 텍사스 대학에서는 K₂CO₃를 이용한 흡수 시스템을 개발하였으며, piperazine의 촉매작용으로 증진됐다. K₂CO₃/piperazine 시스템은 MEA의 흡수율보다 10~30%정도 증가했다. 또한 아민계열보다 재생시에 낮은 에너지를 요구한다는 것으로 보고되고 있다[5].

본 연구에서는 연소전 포집조건인 고압에서 알칼리염계 흡수제인 K₂CO₃ 연소전 흡수제로의 적용 가능성을 조사하기 위해 기-액 흡수평형반응(VLE)을 이용하여 흡수온도, 흡수농도 등 다양한 흡수조건에서의 흡수특성을 조사하였으며, 흡수시간에 대한 흡수 CO₂ 몰수의 관계로부터 초기흡수속도에 관한 연구도 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

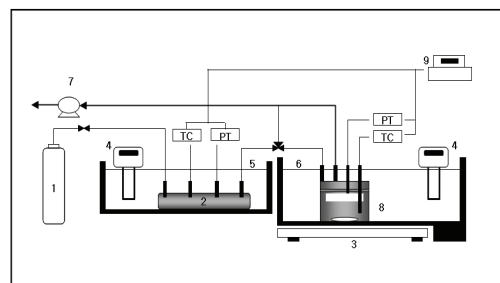
본 실험에서는 기-액 흡수평형(VLE) 장치를 사용하여 이산화탄소 평형분압과 압력변화를 측정하였으며, 일정한 온도와 압력으로 이산화탄소를 공급할 수 있는 공급기(gas cylinder), 이산화탄소와 흡수액이 반응하는 반응기(reactor), 가스 저장조와 흡수평형 반응기에는 온도와 압력을 측정할 수 있도록 K-type 온도센서와 압력센서가 설치되었다. 흡수 반응기에 준비된 흡수액 100ml를 넣은 후 반응기에서 공기가 새어 나가거나 반응기 내부로 향온조 물이 새지 않도록 밀봉한 후 반응기에 이산화탄소 압력변화를 측정하는 압력센서 그리고 반응기 내부의 잔존 기체를 제거할 수 있는 펌프 라인을 설치하였다. 측정된 온도는 Autronics의 T4WI에 표시되고, 압력은 redlion의 PAX Analog Panel meter에 표시되어 1분 간격으로 데이터로 기록되게 하였다. 반응기의 내부 흡수제에 의한 철의 용출을 방지하기 위해 모두 스테인리스강 재질로 제작하였고, 반응기의 불순물을 제거하기 위해서 vacuum pump와 연결시켰고, 공급기와 반응기는 각각 향온수조에 고정시켜 일정한 온도를 유지할 수 있게 하였고, 반응기내의 흡수제를 연속적으로 교반시키기 위한 멀티 포인

트 자석교반기를 반응기 아래 부분에 위치하여 실험이 진행되는 동안 마그네틱바를 이용하여 흡수액을 일정한 속도로 교반시켜주었다. 흡수평형 반응기로 주입되는 흡수액의 100ml로 하였으며, 사용된 시약은 순도(Aldrich Co.)이상이었고, 공급가스는 순도 99.99%의 이산화탄소를 사용하였다.

2.2 실험방법

가스 저장조와 흡수평형 반응기가 위치한 bath circulator의 온도를 목표 운전온도까지 상승시킨 후 가스 저장조로 순도 99.99%이상의 CO₂를 주입하고, 제조한 흡수액은 반응기에 넣고 밀폐시킨 다음 진공 펌프로 잔존 기체를 제거하였다.

가스 저장조의 이산화탄소와 흡수평형 반응기의 흡수제가 목표 운영온도로 일정하게 유지되면, 가스 저장조와 반응기에 연결된 밸브를 열어 일정한 압력의 이산화탄소를 주입하여 흡수 실험을 시작한다. 흡수평형 반응기의 압력은 반응이 진행되면서 이산화탄소를 흡수에 따라 감소하게 되며 가스 저장조에서 이산화탄소를 공급하기 전의 압력과 공급후의 압력차를 이용하여 흡수평형 반응기로 공급된 이산화탄소의 몰수를 계산하였으며, 흡수반응으로 인한 반응기내의 압력이 일정시간 동안 감소하지 않는 기-액 평형상태에 도달하면 반응기내의 압력을 이용하여 남아있는 이산화탄소의 몰수를 계산하였다.



- | | |
|-----------------------|----------------|
| 1. CO ₂ | 6. Water Bath |
| 2. Gas Cylinder | 7. Vacuum Pump |
| 3. Magnetic Stirrer | 8. Reactor |
| 4. Heating Circulator | 9. Computer |
| 5. Water bath | |

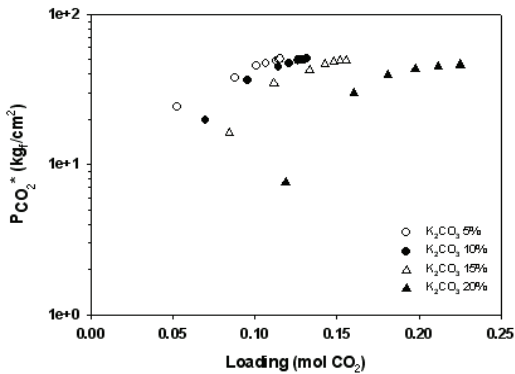
[그림 1] CO₂ 흡수평형 실험을 위한 실험장치 개략도

3. 실험결과 및 고찰

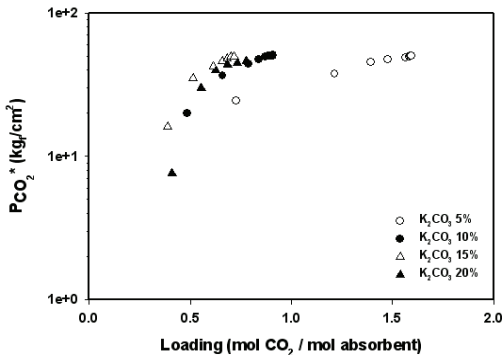
3.1 K₂CO₃ 흡수제의 흡수특성

연소전 조건인 고압에서 K₂CO₃ 흡수용액의 농도에 따

른 흡수특성을 조사하기 위하여 5, 10, 15, 20%의 농도를 갖는 K₂CO₃ 흡수용액을 제조한 후 각 농도별 이산화탄소 흡수평형 실험을 실시하였다. K₂CO₃ 용액이 주입된 흡수 반응기로 이산화탄소를 주입하면 반응기내 존재하는 흡수제에 의해 이산화탄소가 흡수되므로 흡수반응기의 압력은 감소된다. 따라서 흡수 반응기의 압력변화를 통해 반응기 내 흡수제의 이산화탄소 흡수능을 측정할 수 있다.



(a)



(b)

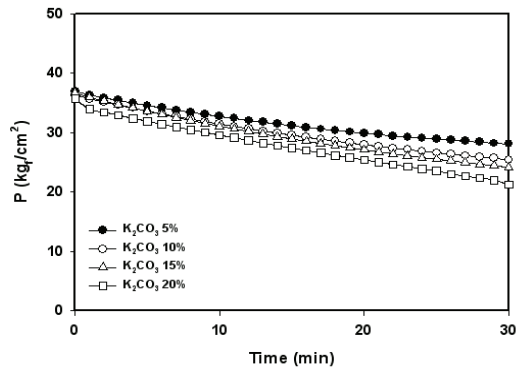
[그림 2] K₂CO₃ 농도에 따른 CO₂ 평형압력 변화

그림 2는 40℃에서 K₂CO₃ 흡수용액의 농도별 이산화탄소 부하에 따른 흡수용액의 흡수평형압력 변화를 나타내었는데, (a)는 흡수용액으로의 이산화탄소 몰만 고려한 경우이며, (b)는 흡수용액의 몰당 이산화탄소 몰을 고려한 경우이다.

그림 2의 (a)를 보면 전체적으로 용액 중 K₂CO₃ 농도가 증가할수록 이산화탄소의 흡수량이 증가하여 흡수반응기내의 흡수평형압력도 감소함을 알 수 있다. 그러나 흡수용액의 몰당 주입량 이산화탄소 몰로 표시한 그림 2의 (b)에서는 용액중 K₂CO₃ 농도가 5%인 경우가 가장 낮은 흡수 평형압력을 보인다. 용액중 탄산칼륨 농도가 증

가하면 탄산(CO₃²⁻)이온이 증가하게 되어 수용액 상에 녹아있는 이산화탄소를 많이 흡수하나, 다른 한편으로는 탄산칼륨 농도가 증가할수록 칼륨이온(K⁺) 또한 증가하여 수용액 중의 탄산수소이온(HCO₃⁻)과 반응하며 수용액 중 칼륨 농도가 일정수준 이상일 경우 중탄산칼륨(KHCO₃) 형태의 결정을 석출된다[6]. 따라서 이러한 이유로 인하여 K₂CO₃ 몰당 이산화탄소 몰 흡수량으로 비교하면 K₂CO₃ 농도가 5%인 경우가 20%인 경우보다 훨씬 낮은 흡수평형압력을 보인다.

반응기내 이산화탄소의 압력감소속도는 반응기내의 K₂CO₃ 용액의 이산화탄소 흡수속도를 의미하므로 반응기내 이산화탄소 압력이 급격히 감소하면 K₂CO₃ 용액의 이산화탄소 흡수속도가 매우 빠름을 나타낸다. 따라서 초기압력감소속도를 이용하여 반응기내 주입된 물질은 정량적인 흡수속도를 개략적으로 계산할 수 있다. 일반적으로 고압 환원분위기의 연소전 상태에서 액체인 K₂CO₃와 기체인 이산화탄소와의 기-액 계면에서의 흡수반응은 짧은 시간에 이루어지기 때문에 초기흡수속도가 매우 중요하다.



[그림 3] K₂CO₃ 농도에 따른 초기압력변화

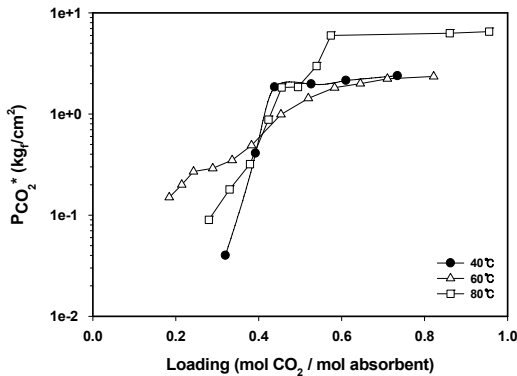
그림 3은 K₂CO₃ 흡수용액 농도별 시간에 따른 이산화탄소의 초기압력 변화를 나타낸 그림이다. 이산화탄소 부하량에 따른 흡수능 실험에서 가장 좋은 흡수능을 보였던 K₂CO₃ 20%흡수용액이 약 10분 이내 초기상태에서의 이산화탄소 흡수능에서도 가장 우수한 흡수능을 보였다. 그리고 전체적으로 흡수용액 중 K₂CO₃ 농도가 증가할수록 초기흡수능 또한 증가함을 알 수 있었다. 초기흡수속도는 흡수반응 시작 후 10분동안 감소한 이산화탄소의 압력을 이용하여 계산하였으며, 계산된 초기흡수속도는 표 1에 나타 내었다. 표 1에 나타난 바와 K₂CO₃ 20% 흡수용액이 0.00501로 가장 높았고, 15%는 0.00456, 10%는 0.00403, 그리고 5%는 0.00348로 가장 낮았다.

[표 1] K₂CO₃ 농도에 따른 초기압력 감소 속도

농도	5%	10%	15%	20%
흡수속도 (atm/min)	0.00348	0.00403	0.00456	0.00501

3.2 온도에 따른 K₂CO₃ 흡수제의 흡수특성

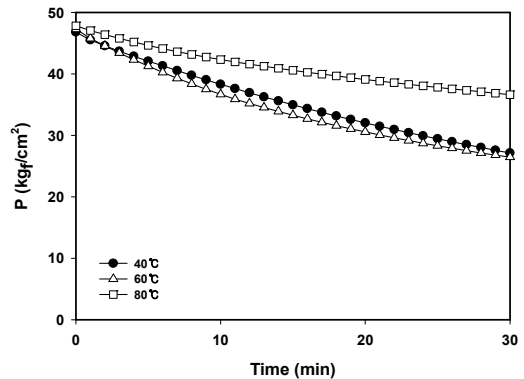
K₂CO₃ 0.1M의 농도를 기-액 흡수평형장치를 이용하여 온도별 이산화탄소부하에 따른 흡수평형실험을 하였다. 반응온도 40℃, 60℃, 80℃에서 수행하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 온도에 따른 이산화탄소 평형압력 변화에서 전체적으로 40℃의 온도조건에서 이산화탄소 평형압력이 낮음을 알 수 있었다.



[그림 4] K₂CO₃ 흡수제의 온도에 따른 평형압력 변화

K₂CO₃는 온도가 증가함에 따라 분자 이온쌍 변수가 낮아지는데, 이것은 온도가 높아질수록 이온쌍 사이의 결합도가 떨어진다는 것을 의미한다. 이온-이온 간의 인력이 작아져 탄산이온과 이산화탄소의 반응성이 작아지고 반응기 내부에서 흡수되지 않은 잔류 이산화탄소 압력이 높아지게 된다[7].

그림 5는 시간에 따른 초기 이산화탄소 흡수속도를 흡수반응온도별로 나타낸 그림이다. 온도가 높은 80℃에서의 초기흡수속도는 현저히 감소됨을 알 수 있었으며, 40℃와 60℃에서의 초기흡수속도는 60℃에서의 초기흡수속도가 다소 높지만 비슷한 초기흡수속도를 보이고 있다. 온도별 초기흡수속도를 나타낸 표 2를 살펴보면 60℃에서는 0.00598, 40℃에서는 0.00575로 비슷하나 80℃에서는 0.00451로 다소 차이가 남을 알 수 있다.



[그림 5] K₂CO₃ 흡수제의 온도에 따른 CO₂ 초기 압력 변화

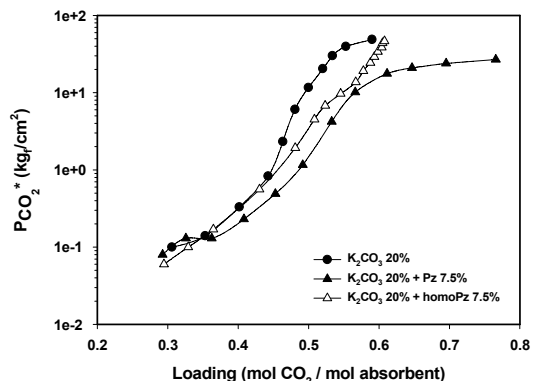
[표 2] K₂CO₃ 흡수제 온도에 따른 초기 압력 속도

	40℃	60℃	80℃
흡수속도 (atm/min)	0.00575	0.00598	0.00451

3.3 첨가제 첨가에 따른 흡수특성

K₂CO₃ 흡수용액의 흡수능을 개선하기 위하여 첨가제로서 Piperazine과 Homopiperazine을 첨가하여 흡수용액의 이산화탄소 흡수능에 미치는 영향을 조사하였다.

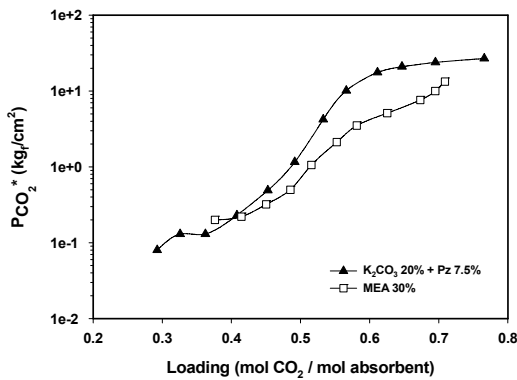
K₂CO₃ 흡수용액의 농도별 흡수능 비교 결과에서 가장 높은 흡수능을 보인 K₂CO₃ 20% 흡수용액에 첨가제를 각각 7.5%씩 첨가한 후 40℃의 온도에서 흡수능을 측정하였으며, 측정결과를 그림 6에 나타내었다.



[그림 6] K₂CO₃ 흡수제에 첨가제 첨가에 따른 평형압력 변화

그림 6에서 이산화탄소 부하량이 낮은 경우에는 비교된 흡수용액들의 흡수능이 비슷하였으나, 이산화탄소 부

하량이 증가할수록 첨가제를 첨가한 흡수용액의 평형압력이 낮게 나타났다. 그리고 Piperazine을 첨가한 경우가 Homopiperazine을 첨가한 경우보다 평형압력이 보다 더 낮은 수준을 유지하였다. Piperazine을 첨가한 흡수용액의 흡수능이 다소 증가하는 이유는 Piperazine을 함유한 K_2CO_3 흡수용액의 반응중간물은 카바메이트 형태(PZH^+ , $PZCOO^-$, H^+PZCOO^- , $Pz(COO^-)_2$)와 바이카보네이트 형태(HCO_3^-)로 이루어지며, 이산화탄소는 Piperazine과 반응하여 보다 쉽게 카바메이트 형태를 이루면서 흡수되기 때문이다[8].



[그림 7] K_2CO_3 20% + Pz7.5% 흡수제와 MEA30% 평형 압력 변화

그림 7는 첨가제 첨가에 따른 흡수특성에서 가장 좋은 흡수능을 보인 K_2CO_3 20% + Pz7.5%와 상용흡수제인 MEA30%와 비교 분석한 그림이다. 전체적 MEA30%가 K_2CO_3 20%+Pz7.6% 보다 흡수능이 우수하나, 이산화탄소 부하량이 낮은 영역에서는 K_2CO_3 +Pz7.5%와 MEA30% 흡수제의 흡수능이 유사함을 알 수 있다. 실제 공정에서 중요한 초기상태에서의 흡수능은 MEA에 비해 그다지 작지 않다는걸 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 탄산칼륨계 흡수제인 K_2CO_3 용액의 이산화탄소 흡수능과 흡수속도를 기-액 흡수평형 실험 장치를 이용하여 이산화탄소 흡수 특성을 알아보았다. 알칼리염계 흡수제 중에 초기흡수속도와 흡수능이 가장 좋은 K_2CO_3 를 선정하여 농도 및 첨가제 종류별 흡수 특성을 조사 하였다. 흡수액 중에 녹아있는 CO_3^{2-} 의 이온이 증가함에 따라 CO_2 흡수능 및 초기흡수속도 또한 증가함을 알 수 있었다. 온도에 따른 K_2CO_3 흡수용액의 평형압력

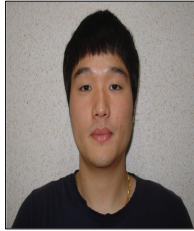
은 40~60℃에서는 유사하나 80℃에서는 다소 증가함을 알 수 있었다. K_2CO_3 흡수능 및 초기흡수속도를 개선하기 위하여 K_2CO_3 20%에 Pz와 H-Pz를 각각 7.5%씩 첨가함으로써 이산화탄소 흡수능 및 초기흡수속도가 증가됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Y. G. Li., A. E. Mather., "Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution", *Ind. Eng. chem. Res.*, pp. 2006-2015, 1994.
- [2] F. Y. Jou, A. Mather., F. D. Otto, "The solubility of CO_2 in a masspercent monoethanolamine solution", *Can. J. Chem. Eng.* pp. 140-147, 1995.
- [3] S. Ma'mun, H. F. Svendsen, K. A. Hoff, O. Juliussen, "selection of new absorbents for carbon dioxide capture", *Energy Conversion and Management*, pp. 251-258, 2007.
- [4] 김영은, 남성찬, 이용택, 윤여일, " K_2CO_3 /homopiperazine 수용액의 이산화탄소 흡수 특성 연구", *Appl. Chem, Eng.* Vol, 21, No, 3, June 2010, 284-290.
- [5] J. Tim Cullinane, Gary T. Rochelle, "Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine", *Chemical Engineering Science*, 59, pp. 3619-3630, 2004.
- [6] 장원진, 윤여일, 박상도, 이영우, 백일현, "연소전 이산화탄소 포집을 위한 N-methyldiethanolamine과 Piperazine 혼합 수용액의 이산화탄소 흡수", *J. Korean Ind, Eng, Chem.* Vol, 19, No, 6, December 2008, 645-651.
- [7] V. Ermatchkov, A. Perez-Salada Kamps and G. Maurer, "Chemical Equilibrium Constants for the Formation of Carbamates in (Carbon Dioxide + Piperazine + water) from 1H-NMR-Spectroscopy", *J. Chem. Thermodyn.* 35(8); 1277-1289, 2003
- [8] J. T. Cullinane, "Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Piperazine with Potassium Carbonate for Carbon Dioxide Absorption", Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, Austin 2005.

유 승 한(Seung-Han You)

[준회원]



- 2010년 2월 : 군산대학교 환경공학과(공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>
이산화탄소 포집기술

오 명 석(Myung-Seog Oh)

[준회원]



- 2007년 2월 : 군산대학교 환경공학과(공학사)
- 2009년 2월 : 군산대학교 환경공학과(공학석사)

<관심분야>
이산화탄소 포집기술

차 왕 석(Wang-Seog Cha)

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>
폐기물 가스화 및 열분해